

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-161791

(43)Date of publication of application : 20.06.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/26

H01M 4/62

(21)Application number : 07-322772

(71)Applicant : TOYOTA AUTOM LOOM WORKS
LTD

(22)Date of filing : 12.12.1995

(72)Inventor : KAJIYAMA YUKARI

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain the degradation of electrode performance caused by improper paste viscosity, restrain reduction in battery capacity caused by decomposition of a thickener at overcharge time, and restrain an excessive increase in battery internal pressure at charging.

SOLUTION: Theoretical capacity of a negative electrode is formed so as to become equal to the total of prescribed charging reserve and discharging reserve to theoretical capacity of a positive electrode, and the charging reserve is set not less than a discharging reserve increasing quantity caused by decomposition of a thickener in both electrodes by oxygen gas at over charging. Here, the discharging reserve increasing quantity is regulated by (an electron generating quantity Ah x the total quantity mol of the thickener). By being constituted in this way, oxygen generated in a positive electrode at overcharging reacts with the thickener, and decomposes the thickener, and even if the discharging reserve increases, theoretical capacity of the negative electrode does not become less than the total of theoretical capacity of a positive electrode and the discharging reserve, and an increase in battery internal pressure by a too small quantity of the charging reserve can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-161791

(43) 公開日 平成9年(1997)6月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/26			H 0 1 M 4/26	F
4/62			4/62	C

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-322772

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000003218

株式会社豊田自動織機製作所
愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

(72) 発明者 梶山 由加里

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会
社豊田自動織機製作所内

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ペースト粘度の不適切による電極性能の劣化を抑止し、過充電時の増粘材の分解に伴う電池容量の低下を抑止し、充電時における電池内圧の過大化を抑止することができるアルカリ二次電池用電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 負極の理論容量を正極の理論容量に所定の充電リザーブ及び放電リザーブの合計に等しく形成し、充電リザーブを過充電時の酸素ガスによる両極中の増粘材分解に起因する放電リザーブ増加量以上に設定する。ここで、放電リザーブ増加量は、電子発生量 (A h) × 増粘材総量 (m o l) で規定される。このようにすれば、過充電時に正極にて発生した酸素が増粘材と反応して増粘材を分解して放電リザーブが増加しても、負極理論容量が正極理論容量と放電リザーブとの合計を下回ることがなく、充電リザーブの過少に起因して電池内圧が上昇するのを防止することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質粉末を親水性有機高分子材料からなる増粘材及び水と混合して形成したペーストを金属集電体に被着して負極又は正極を形成するアルカリ二次電池用電極の製造方法において、

前記負極の理論容量を前記正極の理論容量、所定の充電リザーブ、所定の放電リザーブの合計に等しく形成し、前記充電リザーブをアルカリ電解液による前記両極中の前記増粘材全ての分解に起因する前記負極の放電リザーブの増加分以上に設定することを特徴とするアルカリ二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記充電リザーブを、前記正極の理論容量の10～50%と前記放電リザーブの増加分との合計に設定する請求項1記載のアルカリ二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記放電リザーブを前記正極の理論容量の10～30%に設定する請求項1又は2記載のアルカリ二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記増粘材を置換度がx、重量がm(グラム)であるメチルセルロースとし、前記充電リザーブを、

$(3x + 12) \times 100 \times m / (3.73(7x + 81))$ 以上とした請求項1乃至3のいずれか記載のアルカリ二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記増粘材を置換度がx、重量がm(グラム)であるカルボキシメチルセルロースとし、前記充電リザーブを、

$(3x + 12) \times 100 \times m / (3.73(31x + 81))$ 以上とした請求項1乃至3のいずれか記載のアルカリ二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ二次電池用電極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ二次電池用電極の一つである水素吸蔵合金電極を負極とする従来の水素電池では、正極の理論容量を負極のそれより小さく作製していわゆる正極規制型電池としている。これは、負極に充電リザーブ及び放電リザーブと呼ばれる予備の容量を準備するためである。

【0003】 充電リザーブは、過充電時に正極から発生する酸素を負極にて水素と反応させて水に転換して電池内圧の過大な増大を防ぐために負極に予め設けたの理論容量(正極のそれに等しい)とは別の過剰容量分であり、過充電時には正極で発生した酸素はそれまでに充電された負極の水素により還元され、同時に充電リザーブにて負極の充電反応が進行する。通常、充電リザーブは正極の理論容量の30%程度準備される。

【0004】 放電リザーブは、負極の高率放電特性やサ

イクル寿命が正極より劣るのを補償してそれが電池特性に影響するのを抑止するために負極容量を予めその理論容量より増大しておく過剰容量分であり、通常、正極の理論容量の20%程度の放電リザーブが準備される。これら負極又は正極(以下、電極ともいう)は、例えば発泡ニッケルのような集電体に適当な粘度のペーストとして充填乃至塗布され、乾燥又は加熱によりペースト中の結着材を重合させたりしてその固化を行う。

【0005】 ペーストの粘度が小さ過ぎればこれら充填乃至塗布に際し、ペースト内の活物質粉末同士又は活物質粉末と集電体との結合性が低下して電極性能の劣化が生じ、ペーストの粘度が大き過ぎれば充填性又は塗布性が悪化して作業能率の低下又は充填乃至塗布のばらつきによる電極性能の劣化が生じてしまう。このため、従来は、活物質粉末及び水に更にメチルセルロース(MC)やカルボキシメチルセルロース(CMC)のような水との親和性に優れた親水性有機高分子材料からなる増粘材を添加して所望のペースト粘度を得るように調整している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した増粘材を用いると、過充電時に正極にて発生した酸素が増粘材と反応して増粘材を分解して電子を生じ、この電子が負極に充電されて放電リザーブが増加し、充電リザーブが減少してしまうという問題が発生することがわかった。

【0007】 すなわち、過充電時における酸素により増粘材が分解すると、増粘材分解量に応じて放電リザーブが増大してしまい、その結果、充電リザーブが減少し、充電末期に水素が発生し、電池内圧の上昇を招いてしまう。増粘材を酸素により分解しにくい素材にて構成すれば上記問題を回避できるが、そのような素材は現状において価格その他の理由により採用が困難である。

【0008】 本発明は上記問題点及び知見に鑑みなされたものであり、ペースト粘度の不適切による電極性能の劣化を抑止し、過充電時の増粘材の分解に伴う放電リザーブの増加を抑止し、充電時における電池内圧の過大化を抑止することができるアルカリ二次電池用電極の製造方法を提供することを、その解決すべき課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の方法によれば、負極の理論容量を正極の理論容量に所定の充電リザーブ及び放電リザーブの合計に等しく形成し、充電リザーブを過充電時の酸素ガスによる両極中の増粘材分解に起因する負極の放電リザーブの増加量以上に設定する。

【0010】 ここで、負極の放電リザーブの増加量は、電子発生量(Ah)×増粘材総量(mol)で規定される。このようにすれば、過充電時に正極にて発生した酸

3

素が増粘材と反応して増粘材を分解して負極の放電リザーブ量が増加しても、負極の充電リザーブは確保される。

【0011】過充電時において、負極に充電リザーブが存在するので、酸素が負極で消費され、負極からは水素が発生しないので、過充電時の電池内圧の増大を抑止することができる。また、増粘材として過充電時の生成酸素で分解する材料を選択できるので、低コストで適当な粘度をもつ素材を採用することができる。請求項2記載の方法によれば請求項1記載の方法において更に、充電リザーブを正極の理論容量の10～50%と上記放電リザーブの増加量との合計に設定する。すなわち、充電リザーブをすべての増粘材の分解により増加する放電リザーブ量より正極の理論容量の10～50%だけ大きく設定する。

【0012】このようにすれば、この正極の理論容量の10～50%の容量に等しいこの充電リザーブの水素を、過充電時に正極で発生した酸素の水への転換に用いることができる。この速やかな酸素処理能力により、過充電時における電池内圧の増大を抑止することができる。請求項3記載の方法によれば請求項1記載の方法において更に、放電リザーブを正極の理論容量の10～30%に設定する。

【0013】このようにすれば、高率放電特性の劣化を抑止することができる。請求項4記載の方法によれば請求項1記載の方法において更に、増粘材を置換度がx、重量がm(グラム)であるメチルセルロースとした場合に、充電リザーブを、 $(3x+12) \times 100 \times m / (3.73(7x+81))$ 以上とする。

【0014】このようにすれば、少なくとも全てのメチルセルロースの分解による放電リザーブの増加が生じて負極理論容量は正極理論容量と放電リザーブとの合計以上を確保することができ、充電リザーブ量の低減による電池内圧の上昇を生じることがない。請求項5記載の方法によれば請求項1記載の方法において更に、増粘材を置換度がx、重量がm(グラム)であるカルボキシメチルセルロースとした場合に、充電リザーブを、 $(3x+12) \times 100 \times m / (3.73(31x+81))$ 以上とする。

【0015】このようにすれば、少なくとも全てのカルボキシメチルセルロースの分解による放電リザーブ量の増加が生じて負極理論容量は正極理論容量と放電リザーブとの合計以上を確保することができ、充電リザーブ量の減少による電池内圧の上昇が生じることがない。

【0016】

【発明を実施する形態】本発明の好適な態様を以下の実施例に基づいて説明する。

(実施例1)以下、本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法の各実施例を説明する。水酸化コバルト7.5重量部と酸化コバルト67.5重量部と増粘材としてのメチル

4

セルロース水溶液2.5重量部とを混合してペーストを形成して発泡ニッケル(550g/m²)に充填し、70～80℃で乾燥後、ロールプレスにてニッケル正極を得た。メチルセルロース水溶液におけるメチルセルロースの混合比は0.3wt%とした。

【0017】組成がMmNi_{3.8}Co_{0.75}Al_{0.3}Mn_{0.35}(La/Mm=0.6)である水素吸蔵合金を機械粉砕して150メッシュ以下とした水素吸蔵合金粉末75重量部に増粘材として重合度が約5万のメチルセルロース(MC)の0.8wt%水溶液を25重量部加えて攪拌し、ペーストを形成した。次に、このペーストを発泡ニッケル集電体(550g/m²)に充填し、70～80℃で乾燥し、ロールプレスにて厚さが0.6mmの水素吸蔵合金電極を負極として形成した。

【0018】次に、これら正極、負極をポリプロピレン不織布からなるセパレータを挟んで巻装又は積層して電槽に収容し、6N-KOH水溶液を注入して密封し、正極理論容量が1Ah、負極理論容量が1.6Ahの密閉型ニッケル水素電池を実施例1品として作製した。この電池に用いたメチルセルロースの置換度は1.75、総重量は0.02gとした。

【0019】なお、上記置換度とは、メチルセルロースの1グルコース単位当たりの平均メチル基の数であり、通常は1.6～2.0のものが増粘材として採用される。比較例品として、メチルセルロースの総重量を0.07gとした他は上記実施例品と同じ電池を作製した。これらの電池に圧力センサを内蔵し、20℃、正極理論容量を基準として0.1Cで15時間充電し、その後、0.2Cで1.0Vまで放電する充放電サイクルを200サイクル実施し、電池内圧を調べた。

【0020】10サイクル目の充電を終了した時点の電池内圧は、実施例1品で1.2kgf/cm²となり、比較例品で1.3kgf/cm²となった。200サイクル目の充電を終了した時点の電池内圧は、実施例1品で1.5kgf/cm²となり、比較例品で5.7kgf/cm²となった。

(実施例2)実施例1に用いたメチルセルロースをカルボキシメチルセルロースに代替した他は、他の作製条件、充放電条件を同じとして実施例2品の電池の電池内圧を調べた。ただし、実施例2品に用いたカルボキシメチルセルロースの置換度は0.7、総重量は0.03gとした。

【0021】なお、上記置換度とは、カルボキシメチルセルロースの1グルコース単位当たりの平均カルボキシメチル基の数であり、通常は0.4～0.7のものが増粘材として採用される。実施例2品において、10サイクル目の充電を終了した時点の電池内圧は1.5kgf/cm²となり、200サイクル目の充電を終了した時点の電池内圧は1.8kgf/cm²となった。

【0022】以上の実験結果からわかるように、充電時

特に過充電時の電池内圧の増大は増粘材をなすメチルセルロースやカルボキシメチルセルロースの量に大きく依存しており、これら増粘材の量を低減することにより、電池内圧を大幅に減少できることが判明した。当然、これらメチルセルロースやカルボキシメチルセルロースといった親水性有機化合物の添加を廃止するか格段に削減すれば、電池内圧の増大は更に一層抑止できる筈である。しかし、この場合には、集電体へのペーストの均一な充填又は塗布及び活物質粉末同士又は活物質粉末と集電体との結着性に問題が生じてしまう。

【0023】また、これら電池内圧の上昇が過充電時に正極にて発生した酸素ガス及び負極にて発生した水素により発生するということを想定すると、水素吸蔵合金電極からなる負極の容量を増大して正極が満充電となった後の負極の余剰容量である充電リザーブを大きく設定しておけば電池内圧の増大を抑止できることが想定される。しかし、いたずらに負極の理論容量を増大することは一定の電槽容積内における正極理論容量の減少を招き、それに等しい電池容量を減少させてしまうという重大な問題を派生してしまう。

【0024】このため、これらメチルセルロースやカルボキシメチルセルロースの重量に対して最適な負極理論容量（正極の理論容量と負極の放電リザーブと負極の充電リザーブとの合計）の設定が要求される。この負極の充電リザーブは、増粘材分解による放電リザーブ量増加分（以下、増粘材分解対応リザーブともいう）と、過充電時の酸素ガスを水に置換する際に消費される負極容量の減少分（以下、酸素消費用リザーブともいう）との合計となる筈である。酸素消費用リザーブは通常、正極の理論容量の10～50％程度の所定値に設定され、放電リザーブは正極の理論容量の10～30％程度の所定値に設定される。したがって、増粘材分解対応リザーブが計算できれば、最適な負極の理論容量を決定することができる筈である。

【0025】以下に、メチルセルロースを用いた場合の増粘材分解対応リザーブを決定する方式を説明する。ニッケル水素化物電池では、過充電時に正極において、 OH^- が $0.25\text{O}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ となる電気化学反応により酸素ガスが発生し、生じた O_2 と e^- は負極に移動する。

【0026】 0.25O_2 は負極にて負極に金属水素化物として貯蔵される1個の水素原子Hと反応して $0.5\text{H}_2\text{O}$ が生成する。一方、過充電で発生した上述の酸素ガス O_2 の一部はメチルセルロースの分解に消費される。すなわち、メチルセルロースの1グルコース単位は $\text{C}_6\text{H}_{10-x}\text{O}_5 \cdot x\text{CH}_3$ であり、これに $(9+2x)\text{O}_2$ と $(12+2x)\text{e}^-$ とを加えると、 $(6+x)\text{CO}_3^{--} + (5+x)\text{H}_2\text{O}$ に分解される。したがって、メチルセルロースを1グルコース単位だけ分解するには、 $(9+2x)\text{O}_2$ と $(12+2x)\text{e}^-$ が消費され

る。

【0027】この O_2 は、上述した過充電時に正極で生じた O_2 が用いられるので、1グルコース単位だけ分解するために必要な O_2 を発生するために、正極が $4 \times (9+2x)$ 個の水酸化物イオン (OH^-) の変換により $(9+2x)$ 個の O_2 と、 $2 \times (9+2x)$ 個の H_2O と、 $4 \times (9+2x)$ 個の e^- とを発生するわけである。

【0028】一方、上述したメチルセルロースの1グルコース単位の分解により $(12+2x)$ 個の e^- が消費されるので、結局、 $4 \times (9+2x) - (12+2x) = (24+6x)$ 個の e^- が正極の理論満充電容量（理論容量）よりも更に負極に充電されねばならないことがわかる。したがって、Mを1グルコース単位当たりの重量、mをメチルセルロースの総重量とすれば、増粘材分解対応リザーブ C_o (Ah) は、数式1で規定される。

【0029】

【数1】 $\text{C}_o = (24+6x) \times 96485 \times m / (M \times 3600)$

20 メチルセルロースにおいてMは次式で決定される。

【0030】

【数2】

$M = 6 \times 12 + (10-x) + 18 \times 5 + 12x + 3x = 172 + 14x$

上記数式1、2から、メチルセルロース添加重量mと増粘材分解対応リザーブ C_o とは次式で決定されることがわかる。

【0031】

【数3】 $m = (7x+81) \times \text{C}_o \times 3.73 \times 10^{-2} / (3x+12)$

以下に、カルボキシメチルセルロースを用いた場合の増粘材分解対応リザーブを決定する方式を説明する。ニッケル水素化物電池では、過充電時に正極において、 OH^- が $0.25\text{O}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ となる電気化学反応により酸素ガスが発生し、生じた O_2 と e^- は負極に移動する。

【0032】 0.25O_2 は負極にて負極に金属水素化物として貯蔵される1個の水素原子Hと反応して $0.5\text{H}_2\text{O}$ が生成する。一方、過充電で発生した上述の酸素ガス O_2 の一部はカルボキシメチルセルロースの分解に消費される。すなわち、カルボキシメチルセルロースの1グルコース単位は $\text{C}_6\text{H}_{10-x}\text{O}_5 \cdot x\text{COOH}$ であり、これに $0.5 \times (18+5x)\text{O}_2$ と $(12+4x)\text{e}^-$ とを加えると、 $(6+2x)\text{CO}_3^{--} + (5+x)\text{H}_2\text{O}$ に分解される。したがって、カルボキシメチルセルロースを1グルコース単位だけ分解するには、 $(9+2.5x)\text{O}_2$ と $(12+4x)\text{e}^-$ が消費される。

【0033】この O_2 は、上述した過充電時に正極で生じた O_2 が用いられるので、1グルコース単位だけ分解

7

するために必要な O_2 を派生するために、正極が $4 \times (9 + 2.5x)$ 個の水酸基イオン(OH^-)の変換により $(9 + 2.5x)$ 個の O_2 と、 $2 \times (9 + 2.5x)$ 個の H_2O と、 $4 \times (9 + 2.5x)$ 個の e^- とを発生するわけである。

【0034】一方、上述したカルボキシメチルセルロースの1グルコース単位の分解により $(12 + 4x)$ 個の e^- が消費されるので、結局、 $4 \times (9 + 2.5x) - (12 + 4x) = (24 + 6x)$ 個の e^- が正極の理論満充電容量(理論容量)よりも更に負極に充電されねばならないことがわかる。したがって、Mを1グルコース*

$$M = 6 \times 12 + (10 - x) + 18 \times 5 + 2x \times 12 + 2x \times 18 + 3x \\ = 172 + 62x$$

上記数式1、2から、メチルセルロース添加重量mと増粘材分解対応リザーブ C_o とは次式で決定されることがわかる。

【0037】

【数6】 $m = (31x + 81) \times C_o \times 3.73 \times 10^{-2} / (3x + 12)$

以上説明した式により、用いた増粘材重量に対する増粘材分解対応リザーブを正確に決定できるので、負極容量

8

*単位当たりの重量、mをカルボキシメチルセルロースの総重量とすれば、増粘材分解対応リザーブ C_o (Ah)は、数式1で規定される。

【0035】

【数4】 $C_o = (24 + 6x) \times 96485 \times m / (M \times 3600)$

カルボキシメチルセルロースにおいてMは次式で決定される。

【0036】

【数5】

を過大又は過少に設定することがなく、電池容量の極大化、高率放電特性の劣化の抑止、過充電時の電池内圧の増大の抑止を図ることができる。

【0038】なお、上記実施例では結着材を用いなかったが、電極にPTFEのような結着材を添加することは当然可能である。また、結着材が上記増粘材と同様に酸素により分解する場合にはそれらの重量に合わせて増粘材分解対応リザーブを増大すればよい。